

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **11-011927**(43)Date of publication of application : **19.01.1999**

(51)Int.Cl.

C01B 33/12
A61K 7/00
A61K 7/02
B01J 19/00
B22F 1/00
C30B 7/10
// A61K 7/035(21)Application number : **09-179121**(71)Applicant : **DOUKAI KAGAKU KOGYO KK**(22)Date of filing : **20.06.1997**(72)Inventor : **TERASE KUNIHIKO**
TANAKA MASAHARU
INOUE MAKI
ONO HIDEKAZU**(54) COMPOSITE PARTICLE WITH SILICA MATRIX, ITS PRODUCTION AND COMPOUNDED COSMETIC MATERIAL**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain composite particles which show excellent spreading property, orienting property, shielding property, etc., when the particles are compounded in a cosmetic material or the like, which show properly controlled aggregating property of metal (compd.) fine particles and catalytic reactivity, and which are excellent in such a use as to shield from UV rays, by surrounding metal (compd.) fine particles with silica having a specified or smaller percentage of a crystalline isolated silicate amt. to make a composite material.

SOLUTION: The silica used has <10% crystalline isolated silica measured by X-ray diffraction analysis. The metal (compd.) fine particles have 0.01 to 0.5 μm primary particle size. The primary particles of the composite particles preferably substantially have a flake-like form. Each flake-like particle has 0.001 to 1 μm thickness and at least 5 ratio (aspect ratio) of the max. length of the flake to the thickness. The composite particles are obtd. by using a silica sol as the starting material obtd. by dealkalization of an alkali silicate soln., dispersing the metal (compd.) fine particles in the sol, and subjecting the silica sol to hydrothermal treatment.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the charge of makeup which blended the silica composite-ized particle which connoted the particle of the metal which has an ultraviolet-rays cover function, or metallic compounds by the silica of low crystallinity harmless to a human body, and composite-ized it, and which has the configuration of a scale tabular preferably, its manufacture method, and them.

[0002]

[Description of the Prior Art] The detrimental nature to the skin of ultraviolet rays came to attract attention very much ignited by the problem of destruction of an ozone layer in recent years. If exposed to ultraviolet rays, even if slight, cause inflammation or it becomes the cause of aging of the skins, such as pigmentation, Siwa, and silverfish, and also it has turned out that the gene of the cell of the skin is damaged and there is a danger of inducing skin carcinoma. According to the dermatologist, conventionally although "cold will not be caught if" it gets tanned, these are also completely superstition, and if it gets tanned, the immunity force of the whole body will decline in fact rather. It is carried out and the bad influence of the thing [what is depended on 80% of the cause of Siwa of the skin, silverfish, etc. having been exposed to ultraviolet rays now, and] beyond anticipation over which it goes in many fields of ultraviolet rays is clear from being indicated by the reference of much dermatology.

[0003] Moreover, if not only a living body but a resin and a paint are ** (ed) by direct rays, it will deteriorate with time by direct oxidization operation of ultraviolet rays in response to the influence of ultraviolet rays.

[0004] Although metallic-oxide particles, such as a titanium dioxide, a zinc oxide, a cerium oxide, or an iron oxide, were known as large matter of an ultraviolet-rays shielding effect, when it had a photocatalyst oxidization operation and it was only blended with the charge of makeup, a paint, a resin, etc., these oxidized the constituent and had the problem in which degradation and deterioration are caused.

[0005] Moreover, there was a big problem that it could not perform simply making the cover function of the ultraviolet rays which it is very difficult ultraviolet rays very to be easy to condense although these are generally particles therefore, and to make it distribute uniformly in the charge of makeup, a paint, and a resin or homogeneously in practice, and they originally have do so enough.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is offering the silica composite-ized particle which made the metal with sufficiently few amounts of detrimental crystallized type isolation silicic acid from the field of an occupational safety and health which makes the silica of low crystallinity a base material, is very easy to condense by this since it is a particle, and catalytic-reaction activity's cannot control easily, or the metallic-compounds particle connote and composite-ize, and its manufacture method. The cohesiveness and catalytic-reaction nature of this metal or a metallic-compounds particle are controlled moderately, and the composite-ized particle which makes the silica of this invention a base material is extremely excellent in the use of the object for ultraviolet-rays cover, and others while excelling in properties, such as spreading nature (extensibility), a stacking tendency, and concealment nature, when it blends with the charge of makeup, a paint, a resin, etc., since preferably makes the form of a scale tabular.

[0007]

[Means for Solving the Problem] By carrying out hydrothermal processing, after this invention persons have distributed the particle of a metal or metallic compounds in the start raw material slack silica sol containing the source of a silica, and the source of alkali, as a result of inquiring wholeheartedly in view of the importance of the above-mentioned technical problem It found out that the composite-ized particle which makes a base material especially the surprising silica by which the particle of this metal or metallic compounds connoted, and was composite-ized by the silica is obtained, and that the composite-ized particle of a scale tabular was obtained geometrically preferably. Furthermore, when what has, the cover function, for example, the ultraviolet-rays cover function, of a beam of light of a specific wavelength field, was used as this metal or a metallic-compounds particle, this composite-ized composite-ized particle itself found out doing so a higher ultraviolet-rays cover function etc. Furthermore, since this metal particle etc. connoted by the silica and was composite-ized the place where this metal or metallic compounds has the problem which makes the organic substance in contact with this metal etc. decompose, deteriorate and deteriorate by photocatalyst oxidization operation in this case, this composite-ized particle found out combining and doing so a property with decomposing, deteriorating and degrading [little] the organic substance in contact with this composite-ized particle etc.

[0008] And since this silica composite-sized particle has sufficiently few contents of crystallized type isolation silicic acid with the silica detrimental to a human body used as a base material when it blends for example, with the charge of makeup, it is sufficiently safe. In order that this may make the form of a scale tabular preferably, while excelling in properties, such as spreading nature, a stacking tendency, and concealment nature, moreover, this composite-sized particle Since this metal particle etc. was connoted by the silica and it was composite-sized, it finds out that the charge of makeup which combines and has a higher ultraviolet-rays cover function and the photocatalyst oxidization operation suppressed more in matrices, such as a charge of makeup, without already condensing is obtained, and came to complete this invention.

[0009] Namely, the above-mentioned technical problem of this invention (1) It is the composite-sized particle which connoted and composite-sized the metal or the metallic-compounds particle by the silica. The composite-sized particle to which, as for this silica, the measured value of the crystallized type isolation silicic acid by the analyzing method makes a base material the silica characterized by being less than 10% of thing, (2) The charge of makeup which comes to blend this composite-sized particle, and (3) In the state where used as the start raw material the silica sol obtained by carrying out dealkalization of the silicic acid alkali solution, and this was made to distribute a metal or a metallic-compounds particle Therefore, the manufacture method of this composite-sized particle characterized by carrying out hydrothermal processing of this silica sol is solved.

[0010]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail.

[0011] Composite-sized particle which makes the silica of this invention a base material (a silica composite-sized particle may only be called below) It is the composite-sized particle which connoted and composite-sized the metal or the metallic-compounds particle by the silica, and, as for this silica, measured value of the crystallized type isolation silicic acid by the analyzing method is characterized by being less than 10% of thing.

[0012] First, the measured value of the crystallized type isolation silicic acid which measured the silica which is the base material of a composite-sized particle by the analyzing method which carried out the postscript is still more desirable 2% (below limit-of-detection) and very few silicas of low crystallinity less than 5% preferably less than 10%.

[0013] The meaning of the measured value of this crystallized type isolation silicic acid is explained. Generally, crystalline silicas, such as a quartz, a cristobalite, or a TORIDI dynamite, are the silicosis whose medical treatment deposition is carried out to a lung and its circumference organization, and is a difficult illness when it is classified into crystallized type isolation silicic acid and is inhaled by **** as dust for a long period of time (Silicosis). Also pathologically the cause and bird clapper to cause are checked and are regulated in a black lung method or black lung method enforcement regulations on the occupational-safety-and-health side. Although amorphous silicas, such as ***** and silica gel, are classified into amorphous mold isolation silicic acid, it is known that possibility of comparing an amorphous mold with a crystallized type and causing silicosis is also remarkably small (fine particles, industry, 10, 25-40 (1980)).

[0014] It is the name distinguished from the joint silicic acid which constitutes silicate, and silicon has combined only with oxygen in three dimensions, other elements are in the state which has not been combined, and, in short, isolation silicic acid is a silicon dioxide (Si O₂). It means. Although such isolation silicic acid is classified into an above-mentioned amorphous mold, an above-mentioned crystallized type, etc., the crystallized type isolation silicic acid used as the cause which causes silicosis is measured by the analyzing method indicated by the measurement-of-working-environment guidebook (edited one by the mineral dust relation Ministry of Labor Industrial Safety and Health Department environmental improvement room) in accordance with the measurement-of-working-environment criteria shown in the notification a fixed quantity is possible and specifically concerning labor security and hygiene law by the analyzing method etc.

[0015] Thus, the silica which is the base material of the composite-sized particle of this invention Less than 10%, preferably, the measured value of the crystallized type isolation silicic acid measured by the analyzing method less than 5% so that clearly from it being 2% (below limit-of-detection) still more preferably Since it is the silica of low crystallinity made for there to be very little detrimental nature to a human body even if it is the case where the particle of a silica is temporarily inhaled by the breather of a human body, it can be said that the safety is sufficiently high.

[0016] In addition, most tailing which the silica in this invention is measurement by the analyzing method, and shows the so-called amorphous state is not observed.

[0017] Although the crystalline-substance silica in the meaning that a peak comes out by the X diffraction called so-called silica X is known conventionally (Beitr.Mineral.Petrogr.10,242-259 (1964)) Although these are the gestalten to which many scale-like particles adhered, it is the quality of nonporous and is lacking in reactivity, and a parenchyma top is difficult for making this support the specific matter or using it for it as a filler.

[0018] On the other hand, the base-material slack silica of the composite-sized particle of this invention is a silica of low crystallinity which has preferably 3600-3700 of an IR spectrum, and the silanol group which had one absorption band in 3400-3500cm⁻¹, respectively. For this reason, since a silanol group with high reaction activity exists in the front face, this composite-sized particle is possible also for performing chemical modification by the desired organic component, for example, can also raise the function as a filler of cosmetics further.

[0019] a silica which described above the composite-sized particle which makes the silica of this invention a base material -- the particle of a metal or metallic compounds -- connoting --izing is come [composite]

[0020] The endocyst said here is many metals or metallic-compounds particles distributing inside the particle of for example, a scale tabular, and incorporated in one inside.

[0021] In this invention, it is desirable that it is the composite-sized particle to which the primary particle of a composite-sized

particle has the configuration of a scale tabular fundamentally.

[0022] The composite-sized particle of a scale tabular consists of a 0.01-0.5-micrometer scale-like board preferably, and its 0.001-1 micrometer of thickness is the composite-sized particle to which the ratio (aspect ratio) of the longest length of a scale-like board to thickness makes a base material the silica of at least 5 and a scale tabular which has 30 or more still more preferably ten or more preferably.

[0023] It becomes [the mechanical strength of a scale board] inadequate and is not desirable when the thickness of a scale board is less than 0.001 micrometers. Since there is a possibility that the spreading nature when blending with the charge of makeup etc. may become less enough, on the other hand when the thickness of a scale board becomes larger than 1 micrometer, it is not desirable. Moreover, since there is a possibility that spreading nature may become similarly enough less when an aspect ratio is less than five, it is not desirable.

[0024] In addition, although especially the upper limit of an aspect ratio is not specified, 200 or less are [300 or less] usually preferably practical.

[0025] Moreover, the thickness of the silica of the scale tabular said to this invention and especially length mean the average about the primary particle, unless it refuses.

[0026] Here, with the scale tabular, that what is necessary is just to have the form of a tabular substantially, partially or on the whole, it may bend, or may be twisted.

[0027] The silica composite-sized particle made into the purpose of this invention is manufactured as follows.

[0028] That is, a silica sol is used as a start raw material, it is in the state which added the metal or metallic-compounds particle which should be included by this in a silica composite-sized particle, and was distributed, and it heats in heating pressurized containers, such as an autoclave, and hydrothermal processing is performed. Thus, the silica composite-sized particle which connoted and composite-sized this metal or the metallic-compounds particle by the silica and which makes a silica a base material is made to generate. In addition, the metal or metallic-compounds particle used by this invention is explained in full detail behind.

[0029] Let a specific ***** silica sol be a start raw material for the source of a silica, and the source of alkali in this invention. Especially, they are a silica / alkali mole ratio (Me shows alkali metal, such as Li, Na, or K, $\text{SiO}_2 / \text{Me}_2 \text{O}$, and here.). Hereafter, it is the same. The silica sol which carried out dealcalization of the 1.0-3.4 mols /mol] silicic acid alkaline-water solution by the ion-exchange resin method or the electrodialysis process is used suitably. In addition, as a silicic acid alkaline-water solution, what diluted water glass with water suitably, for example is used suitably.

[0030] The silica / alkali mole ratio in the silica sol which is a start raw material and which carried out dealcalization ($\text{SiO}_2 / \text{Me}_2 \text{O}$) have the desirable range of 3.5-20 mols/mol, and its range which is 4.5-18 mols/mol is still more desirable. 3. If set less than to 5 mol/mol, since the solubility of a silica will rise and yield will get worse, it is not desirable. On the other hand, if mol is exceeded in 20 mols /, since the stability of a silica sol will fall, it is not desirable.

[0031] The silica concentration in a silica sol has 2 - 20 desirable % of the weight, and especially its 3 - 15 % of the weight is desirable. Since a low and productivity fall [concentration] from 2 % of the weight, it is not desirable. Moreover, if 20 % of the weight is exceeded, since the stability of a silica sol will fall, it is not desirable.

[0032] Although the silica particle diameter in a silica sol means a mean particle diameter and does not limit it especially, its thing 100nm or less is desirable, and especially its so-called active silica 20nm or less is desirable also in it. Moreover, although especially the lower limit of particle size does not limit, a thing 0.5nm or more is desirable. If particle size becomes not much large exceeding 100nm, since the stability of a silica sol will fall, it is not desirable. In addition, although it is not limited especially if the measuring method of a silica particle diameter has a measurable grain size of this range, it can be measured by laser beam dispersion particle-size-analysis equipment, scale measurement of the particle image size photoed with the transmission electron microscope, etc.

[0033] The composite-sized particle which makes a base material the silica which connoted and composite-sized this metal or the metallic-compounds particle by the silica is made to generate by using the silica sol like the above as a start raw material, being in the state which added the following metals or the metallic-compounds particle to this, and it was made to distribute, heating in heating pressurized containers, such as an autoclave, and performing hydrothermal processing in this invention.

[0034] Especially as a metal particle added to the silica sol of a start raw material, although not limited, particles, such as gold, silver, platinum, copper, boron, aluminum, a gallium, an indium, iron, a ruthenium, an osmium, nickel, palladium, cobalt, a rhodium, iridium, zinc, tin, manganese, a technetium, titanium, JIRIKONIUMU, silicon, a cerium, molybdenum, a tantalum, niobium, a hafnium, activated carbon, and carbon black, illustrated as a desirable thing

[0035] Moreover, with the metal particle said to this invention, the particle of the alloy which makes these metals a subject is also contained. For example, particles, such as an aluminum magnesium alloy, an iron-carbon alloy, an iron-copper alloy, an iron-nickel chromium alloy, a silver-gold alloy, a palladium-gold alloy, a silver-palladium alloy, a copper-nickel alloy, a nickel-cobalt alloy, a nickel-Magnesium alloy, and a tin lead alloy, are illustrated.

[0036] On the other hand as a particle of metallic compounds, a zinc oxide, titanium oxide, a titanium peroxide, A zirconium oxide, a chrome oxide, an aluminum oxide, a magnesium oxide, A silver oxide, a ferrous oxide, a ferric oxide, a cuprous oxide, a cupric oxide, the first cobalt of oxidization, Tricobalt tetroxide, the second cobalt of oxidization, the first nickel of oxidization, the second nickel of oxidization, A thorium oxide, a tungstic oxide, a molybdenum oxide, manganese dioxide, A manganese trioxide, a uranium oxide, a thorium oxide, zinc sulfide, a tin, Tin, a lead monoxide, a trilead tetraoxide, a lead dioxide, an antimony trioxide, Oxides, such as oxides, such as antimony pentoxide and a bismuth trioxide, and a germanium dioxide; A cadmium sulfide, Zinc sulfide, an antimony sulfide, calcium sulfide, a silver sulfide, mercury sulfide, a germanium sulfide, A cobalt sulfide,

sulfuration tin, a plumbous sulfide, a nickel sulfide, a manganese sulphide, zinc sulfide, Sulfides and sulfates, such as a lead sulfate, a barium sulfate, a strontium sulfate, and a calcium sulfate; Boron nitride, A magnesium nitride, aluminum nitride, a titanium nitride, a tantalum nitride, Nitrides, such as a silicon nitride; A tantalum carbide, a zirconium carbide, a tungsten carbide, Particles, such as carbide, such as carbonization molybdenum, a hafnium carbide, a chromium carbide, a vanadium carbide, a silicon carbide, a titanium carbide, a boron carbide, an uranium carbide, a beryllium carbide, and a calcium fluoride, and a halogenide, are mentioned as a desirable thing.

[0037] These metals or metallic compounds may make one of them a subject, and may add the so-called little dopant component or an impurity component to this. For example, to a titanium dioxide, you may add metallic elements, such as a small amount of iron, aluminum, zinc, nari TOUMU, a potassium, magnesium, and phosphorus.

[0038] Each of these particles is used suitable for the shielding material of light of specific wavelength like ultraviolet rays, a photocatalyst, antibacterial material, a photoelectric element, an EL element, a semiconductor device, a nonlinear element, etc., and its commercial thing is easily available. And it has the surface area which becomes size from the particle diameter being very small, and is high activity, and the cover function of the light of the specific wavelength which does so, a photocatalyst function, an antibacterial function, a photoelectrical function, etc. are very large. However, since it is a small particle on the other hand, cohesiveness is strong and it is very difficult to distribute these homogeneously as a primary particle in cosmetics, a paint, the medium of a resin, or a matrix. Although it is difficult to make the function which it has originally [the] fully do so and it is a particle further, in therefore, a certain case The surface activity was too high, and neither a photocatalyst function nor an antibacterial function could be controlled, but oxidation reaction etc. was considered as the cosmetics which blended these, the paint, the medium of a resin, or the component of a matrix, these components were deteriorated and there was a trouble of producing a nasty smell.

[0039] The particle of the metal in this invention or metallic compounds includes what is called the so-called ultrafine particle, and the size (particle-size) of a primary particle is a 0.01-0.5-micrometer thing. And what is 0.03-0.3 micrometers is still more desirable. If set to less than 0.01 micrometers, since it is in the state of aggregation which specific surface area increases and cannot be controlled from the start, and a particle can be connoted by the silica base, and cannot be made to composite-ize in the state where it distributed enough and a desired ultraviolet-rays cover function etc. will not be obtained, it is not desirable. Moreover, since the depressor effect of the photocatalyst oxidization operation which carries out a postscript decreases when connotative composite-ization to the scale-like silica this metallic-compounds particle of whose is a base material will not fully be performed, for example, the ultraviolet-rays cover function which the particle itself has not only falls, but it will aim at suppression of a photocatalyst oxidization operation, if 0.5 micrometers is exceeded, it is not desirable.

[0040] What is a globular form fundamentally as the shape of particle of the particle of the metal in this invention or metallic compounds will be desirable, and particle size will express a diameter in that case. A deer is carried out, you shall be the case of an unfixed type or a particle of a non-globular form like a needlelike form, and the designation of the overall diameter shall be carried out to particle size in that case.

[0041] The metal in a composite-sized particle or the content ratio of a metallic-compounds particle has 1 - 50 desirable % of the weight, and especially its 2 - 35 % of the weight is desirable. The function, for example, an ultraviolet-rays shielding effect, in which the metal or a metallic-compounds particle should do [a content ratio] so at less than 1 % of the weight is not fully obtained, and it is not desirable. Moreover, if 50 % of the weight is exceeded, since it changed into the state where a silica base material connotes and it is not composite-sized and the part or most portion of a metal or a metallic-compounds particle will be exposed on the other hand, depressor effect, such as a photocatalyst oxidization operation made into the purpose, decreases, and it is not desirable. Therefore, the amount of the silica in a start raw material, the metal to add, or a metallic-compounds particle is adjusted so that it may become the above-mentioned content ratio.

[0042] This metal or a metallic-compounds particle seems to have the cover function of the light of a specific wavelength field as a form of one suitable operation of this invention. The cover function of light means the function in which the thing of the wavelength field where it is absorbed and/or scattered about and the irradiated light has the light of a specific wavelength field is covered substantially, by this particle here. For example, they are the cover function of an X-ray, the cover function of a visible ray, the cover function of infrared radiation, the cover function of ultraviolet rays, etc.

[0043] Here, it explains taking the case of an ultraviolet-rays cover function.

[0044] Especially as a metal metallurgy group compound particle which has the ultraviolet-rays cover function added to the silica sol of a start raw material in this invention, although not limited, particles, such as a titanium dioxide, a cerium oxide, a zinc oxide, or an iron oxide, are suitable, and it is possible independent or to use these as mixture, for example. in this case -- if the particle of the particle which has the added ultraviolet-rays cover function is condensing, since an ultraviolet-rays cover function cannot demonstrate enough but a performance will fall -- this particle -- a silica sol or concentration manufacture -- after adding to service water, it is desirable that you give distributed processing using the high-speed shear formula disperser, the medium agitation mill, the ultrasonic disperser, etc., and make it distribute enough in a silica sol

[0045] In addition, since hydrothermal processing of the silica sol is carried out, it is also possible by preceding teaching an autoclave and adding the purified water like distilled water or ion exchange water further to prepare silica concentration in the range of desired.

[0046] although it is not what limits the form especially as an autoclave -- at least -- a heating means and a stirring means -- and what is necessary is just to have a thermometry means preferably

[0047] The raw material which it carried out [raw material] and made the silica sol add and distribute a metal or a

metallic-compounds particle carries out hydrothermal processing in an autoclave, and makes the composite-sized particle which this metal or the metallic-compounds particle connotes, and was composite-sized by the silica and which makes a silica a base material generate like the above. And this composite-sized particle has the configuration of a scale tabular preferably.

[0048] In this invention, hydrothermal processing is performed by the 150-250-degree C temperature requirement, and it is 170-220 degrees C preferably. Since a long time will be needed for obtaining the silica composite-sized particle made into the purpose at less than 150 degrees C, it is not desirable. On the other hand, if 250 degrees C is exceeded, the particle of the configuration of a desirable scale tabular will be hard to be obtained. The silica X of low crystallinity this indicates the configuration of a scale tabular to be is considered to be a metastable phase, and a place with the inclination which carries out phase transition to a cristobalite and a quartz watch serially with advance of hydrothermal processing, an elevated temperature and when exceeding especially 250 degrees C, it is thought that it is easy to generate mixture with a crystalline high cristobalite and a crystalline high quartz watch.

[0049] moreover -- although the time of required hydrothermal processing may change by the temperature of hydrothermal processing, the existence of addition of seed crystal, etc. -- usually -- it is about 5 - 25 hours more preferably for 5 to 40 hours for 5 to 50 hours

[0050] In addition, in this invention, although the addition is not indispensable in order to advance hydrothermal processing efficiently and to shorten the processing time, it is more desirable to add seed crystal. Although the addition of seed crystal is not limited, of course, its about 0.001 - 1 % of the weight is desirable to the charge of the silica sol of a raw material.

[0051] Thus, although the raw material which made the silica sol add and distribute a metal or a metallic-compounds particle carries out hydrothermal processing in an autoclave, this metal or a metallic-compounds particle connotes by the silica, and is composite-sized and a composite-sized particle is formed, it is guessed that the mechanism is about as follows.

[0052] In process of the hydrothermal processing in the state where the silica particle, metal, or metallic-compounds particle in the silica sol taught to the autoclave lives together, the minute thing of a silica particle repeats the dissolution and the re-deposit called Ostwald's so-called digestion (Ostwald Ripening), and grows to the silica particle which becomes size more. And finally, although it grows to the particle of a desirable scale tabular, it is the process, and this metal or a metallic-compounds particle is incorporated and composite-sized in the particle which consists of this silica that grew from the particle growth of this silica happening also on the front face of a metal or a metallic-compounds particle. In model, inside, many metals or metallic-compounds particles distribute inside the particle of for example, a scale tabular, and it is incorporated in one.

[0053] in addition -- although it is well-known to make a silica precipitate on the front face of each particle of a metal or a metallic-compounds particle, and to make the coat of a thin silica form in it -- this -- for example, it does not pass to that by which the metal of only a basis with which the thin film was formed on each of particles, such as a spherical metal, or the form of a metallic-compounds particle was supported almost as it was, but the composite-sized particles of this invention differ fundamentally

[0054] this invention -- the specified substance -- the hydrothermal processing product from which the composite-sized particle was obtained in this way -- filtration, rinsing, and dryness -- distributed processing is carried out and it is obtained

[0055] First, after a hydrothermal processing end, a hydrothermal processing product is taken out from an autoclave, and is filtered and rinsed. As for the particle after rinsing processing, it is desirable that pH when considering as 10% of the weight of a water slurry is 5-9, and more desirable pH is 6-8.

[0056] Fundamentally, finally the low crystallinity silica composite-sized particle used by this invention is obtained by drying this. If the cake of this hydrothermal processing product is seen in microscope in the state where it filtered and rinsed, since the portion which forms a floc (aggregated-particle) to which each primary-particle comrade adhered will be observed, if needed, this floc can be unfolded before dryness and the operation distributed as a primary particle, i.e., distributed processing, (crack processing) can be performed. However, since the excellent enough effect is acquired even if it blends the obtained particle with the charge of makeup as it is, without carrying out distributed processing of this case [like the use as powder added in the charge of makeup etc.], distributed processing is not necessarily required.

[0057] In addition, especially as a method in the case of performing distributed processing, although it does not limit, the chemical distribution method which used alkali other than the mechanical-dispersion method using the ultrasonic homogenizer, the wet bead mill, etc., such as caustic alkali of sodium and caustic potash, is also effective. So to speak, in order [whose mechanism of a manifestation of the effect in this chemical distribution method exists in the adhesion section of each particles] for the amount of [as a binder] easy solubility silica to dissolve by addition of this alkali, it is presumed to be what the each first particle separates mutually and distributes.

[0058] In addition, dryness operation after distributed processing is performed, after washing by low-boiling point organic solvents, such as remaining as it is or an acetone, and a methanol, and carrying out solvent substitution of the attached groundwater. Although especially a dryer is not limited, arbitrary equipments, such as a pneumatic conveyor dryer, a fluidized-bed-drying machine, a medium fluidized-bed-drying machine, a stirred type dryer, a cylinder dryer, a compartment dryer, a band dryer, a hot air drying equipment, a vacuum dryer, and an oscillating dryer, are employable. Moreover, as for drying temperature, it is usually desirable to carry out at about 50-300 degrees C.

[0059] The product after dryness may form a floc (aggregated-particle) to which each primary particle adhered. Since the excellent enough effect is acquired even if it blends the obtained particle with the charge of makeup as it is as powder added in the charge of makeup etc., as described above, distributed processing (crack processing) is not necessarily required. In addition, as distributed-processing equipment for performing distributed processing by way of precaution, arbitrary methods, such as a ball

mill, a bead mill, a hammer mill, a blades mill, a pin mill, and a roller mill, can be selected.

[0060] In this invention, physicochemical analysis of the composite-sized particle which makes a base material the silica which were obtained by carrying out is performed as follows like the above.

[0061] That is, the silanol group which exists in the front face of a silica composite-sized particle is called for by the IR spectrum. Moreover, by [which measure thickness and the longest length] having taken a photograph by the scanning electron microscope, a scale etc. is enough hit against many composite-izing-like particle images, and the aspect ratio of the primary particle is called for.

[0062] Moreover, crystallized type isolation silicic acid is measured by the analyzing method indicated by the measurement-of-working-environment guidebook (edited one by the mineral dust relation Ministry of Labor Industrial Safety and Health Department environmental improvement room) in accordance with the measurement-of-working-environment criteria shown in the notification about labor security and hygiene law.

[0063] Furthermore, evaluation of the cover function of light, such as an ultraviolet-rays cover performance of the composite-sized particle obtained by the manufacture method of this invention, is performed as follows. That is, spectral transmittance with a thickness [of the paste which uses 3 rolls, was made to distribute the composite-sized particle 0.40 weight section in the vaseline 1.12 weight section and the liquid paraffin 0.48 weight section, and was obtained] of 25 micrometers is measured in each wavelength. It puts between two quartz boards with a thickness of 2.1mm, the paste which could add vaseline 1.12g and 0.48g of liquid paraffins to 0.4g of these composite-sized particles, could specifically use 3 rolls, was made to distribute, and was obtained is made to spread until thickness is set to 25 micrometers, and it is made into a measurement sample, and the spectral transmittance of the range of 200-700nm wavelength is measured for this measurement documentation for example, using the recording spectrophotometer by Hitachi, Ltd. In addition, when aiming at an ultraviolet-rays cover performance, according to this invention the place where it is desirable that the spectral transmittance in the wavelength of 320nm is 20% or less, it is the addition of a few composite-sized particle and the purpose can be attained. On the other hand, since many particles must be blended by the charge of makeup as it is the conventional particle for ultraviolet-rays cover, the charge of makeup will become hard and it will become whitish.

[0064] On the other hand, when the titanium oxide which has a photocatalyst oxidization operation as a metal or a metallic-compounds particle is used, about measurement of the photocatalyst activity of the silica composite-sized particle obtained by the manufacture method of this invention, it carries out according to the method indicated by titanium oxide-physical properties and the applied technology (*****). That is, the fixed quantity of the amount of acetones which oxidizes and generates isopropyl alcohol by irradiating the bottom ultraviolet rays of photocatalyst coexistence is carried out. Specifically, it is 3 a capacity of 50cm. To a transparent glass bottle, it is isopropyl alcohol 25cm³. It is the value which paid and sealed the measurement sample of the sample weight equivalent to 0.18g of titanium dioxides to contain, was continuously exposed to direct rays for 24 hours, stirring with a stirrer at a room temperature, carried out the fixed quantity of the amount of acetones to generate by the gas chromatograph, and displayed this as concentration in isopropyl alcohol. The generation acetone concentration specified in this way in the composite-sized particle of this invention is below 0.05 capacity %. Also in other photocatalyst metals, it shall measure according to this.

[0065] In addition, in the composite-sized particle of this invention, it can check having connoted and composite-sized the metal or the metallic-compounds particle by the silica by the following methods.

[0066] For example, it is as follows when titanium-dioxide use is carried out as metallic compounds. 0.1g of measurement samples of the composite-sized particle of the silica base material which connoted and composite-sized the titanium-dioxide particle is taken. It is 3 10cm (65 % of the weight) of sulfuric acids to this. Ammonium-sulfate solution (10 % of the weight) 10cm³ It adds. This is made to boil for 5 minutes by the burner, and a part for the meltable solution of a titanium dioxide is dissolved (the dissolution method of the titanium dioxide using a sulfuric acid and an ammonium sulfate is a certain method indicated by the analytical chemistry handbook etc.). The fixed quantity of the titanium-dioxide concentration to which it was eluted in [after separating a part for an insoluble solution] filtrate through the filter paper (5C) is carried out by the EDTA titrimetric method by using an oxy-Norian orange as an indicator. If a titanium dioxide connotes to a silica, and is composite-sized and the titanium-dioxide particle is not exposed to the outside surface of the composite-sized particle, there must be very few amounts of titanium dioxides eluted by the above-mentioned method. On the other hand, composite-izing is not enough, and if most portion of a titanium dioxide has become unreserved on a composite-sized particle front face, it will be presumed that the amount of titanium dioxides of a considerable amount is eluted.

[0067] When using other metal metallurgy group compound particles, it can check that these particles have connoted and composite-sized by the silica according to this method.

[0068] The silica composite-sized particle obtained by this invention has various uses. For example, when a metal or a metallic-compounds particle has an ultraviolet-rays cover function, this can be blended as ultraviolet-rays shielding materials, such as a charge of makeup, a paint, and a resin.

[0069] As a charge of makeup with which the composite-sized particle of this invention is blended, it is the charge of makeup currently manufactured by foundation, a milky lotion, a lotion, a cream, a paste, a stick, a lip stick, and **** from the former, such as eye shadow, body powder, an eyebrow pencil, an eyeliner, mascara, a face powder, an antiperspirant, a shampoo, a rinse, and a mousse, and blending suitable for these is possible.

[0070] In addition, in the above-mentioned charge of makeup, you may contain the charge adjuvant of makeup usually used for charges of makeup, such as emulsifiers, such as organic solvents, such as greasy matter, such as vaseline, a liquid paraffin,

lanolin, a low, and fatty acid ester, ethanol, an isopropanol, and a glycerol, and a triethanolamine, other silicone, a thickener, perfume, preservatives, antiseptics, a surfactant, a sequestering agent, a color, pH regulator, and a moisturizer.

[0071] As a resin in the case of blending the silica composite-sized particle of this invention with a resin, vinyl chloride resin, a vinylidene chloride resin, polyethylene, polypropylene, polystyrene, ABS plastics, a polycarbonate, nylon, polyacetal resin, polyamide resin, polyimide resin, melamine resin, silicone resin, acrylic resin, methacrylic resin, phenol resin, polyester resin, a urea resin, and a fluororesin are mentioned, for example.

[0072] Moreover, as a resin for paints in the case of blending with a paint, the resin of a polyvinyl alcohol resin, a vinyl chloride-vinyl acetate resin, acrylic resin, an epoxy resin, an alkyd resin, polyester resin, a urethane resin, polyamide resin, polyimide resin, phenol resin, and amino resin is mentioned, and it considers as a paint, for example to distribute in water or an organic solvent.

[0073] In addition, when blending with cosmetics, a resin, a paint, etc., the front face of the silica composite-sized particle of this invention can use suitably what carried out surface treatment by a silicone oil, a silane coupling agent, a titanate coupling agent, alcohol, the surfactant, other coupling agent, and the surface-treatment agent. It processes by these, and when that to which hydrophobing of the front face was carried out is blended with the charge of makeup, its makeup **** improves. Moreover, when what was processed by the coupling agent is blended with a resin, its intensity improves, and distributed stability increases.

[0074] Moreover, in the silica composite-sized particle of this invention, when the metal or metallic-compounds particle which has antibacterial is used, the operation as an antimicrobial agent is done so. As such a metal or a metallic-compounds particle, copper, silver, zinc, titanium, tin and these oxides, and a peroxide are mentioned.

[0075]

[Effect of the Invention] In the low crystallinity silica composite-sized particle of this invention Although the crystallized type isolation silicic acid used as the cause which causes silicosis is displayed with the measured value by the analyzing method indicated by the measurement-of-working-environment guidebook (edited one by the mineral dust relation Ministry of Labor Industrial Safety and Health Department environmental improvement room) in accordance with the measurement-of-working-environment criteria shown in the notification about labor security and hygiene law This value sets a pure quartz watch to 100, and it can be said preferably that it is it is still more desirable and very as small as 2% (below limit-of-detection), and very safe less than 5% less than 10%.

[0076] Moreover, in the silica composite-sized particle of this invention, a metal or a metallic-compounds particle connotes and is composite-sized by the silica. A deer is carried out. this metal or a metallic-compounds particle Since it is from the first very minute, although cohesiveness is strong, it is very difficult to distribute these homogeneously as a primary particle in cosmetics, a paint, the medium of a resin, or a matrix and it is difficult to make the ultraviolet-rays cover function which it has originally [the] fully do so only at it According to this invention, these metals or the metallic-compounds particle will have taken stably the form as composite-sized particles, such as as a whole most desirable scale tabular, by this connoting and composite-izing it in a silica base. Therefore, the silica composite-sized particle of this invention has a high ultraviolet-rays shielding effect etc., and the durability is long.

[0077] The silica composite-sized particle of this invention has the configuration of a scale tabular preferably, originates in the particle shape, and is excellent in feeling of use, such as a stacking tendency, concealment nature, and spreading nature, extensibility, fundamentally.

[0078] Although a metal particle etc. is a particle, in a Prior art further again therefore Although the surface activity was too high, and a photocatalyst function etc. could not be controlled, but oxidation reaction etc. was considered as the cosmetics which blended these, the paint, the medium of a resin, or the component of a matrix, these components were deteriorated or there was a trouble of producing a nasty smell Since the portion which these metals or a metallic-compounds particle connotes, is composite-sized by the silica, and was substantially exposed to the composite-sized particle front face hardly exists according to this invention When blended with the charge of makeup etc., this metal or a metallic-compounds particle cannot contact matrix components, such as cosmetics, and directly, can control these too strong photocatalysts oxidization operation etc. moderately, and can prevent generating of the oxidization, deterioration, and the nasty smell of a matrix component etc.

[0079] Furthermore, the silica of this invention has preferably 3600-3700 of an IR spectrum, and the silanol group which had one absorption band in 3400-3500cm⁻¹, respectively. Therefore, since a silanol group with high reaction activity exists in the front face, the chemical modification by the desired organic component is also possible for this silica.

[0080] Hereafter, an example explains the mode of concrete operation of this invention. Although it is needless to say, these are for clarifying technical meaning of this invention more, and the technical range of this invention is not restrictively interpreted by these.

[0081] In addition, the silanol group in the following examples, an aspect ratio, and the amount of crystallized type isolation silicic acid are calculated by the above-mentioned method.

[0082]

[Example]

[Example 1] The titanium dioxide (0.03-0.05 micrometers of particle diameters [Ishihara Sangyo (stock) TTO-55A :]) was added in silicate-of-soda solution, and the silicate-of-soda solution (SiO₂ 16.86 % of the weight, TiO₂ 9.09 % of the weight, 2O6.42 % of the weight of Na) which distributed the titanium-dioxide particle using the wet bead mill was prepared.

[0083] Capacity 1000cm³ While teaching 80g of silicate-of-soda solution and 492g of water which distributed silica-sol (composition SiO₂ 8.5 % of the weight, 2O0.73 % of the weight [of Na], and SiO₂/Na₂ O=12.0mol/mol) 228g, and the

titanium dioxide which carried out [above-mentioned] manufacture to an autoclave (an electric heating formula and with a support type impeller), adding 0.1g of seed crystal and stirring by 10rpm. Hydrothermal processing was performed by 200 degreeC for 14 hours. In addition, the silica sol of a start raw material diluted JIS No. 3 water glass with water, and electrolyzed and obtained it, and when the mean particle diameter of the colloid silica in it was measured with the laser dispersion particle-size-analysis equipment made from the Otsuka electron (stock), it was 3nm or less.

[0084] The ultrasonic homogenizer performed distributed processing for the hydrothermal processing object after filtration and rinsing, after carrying out acetone substitution of the attached groundwater after filtration, it dried at 180 degrees C for 2 hours, and the 25.5g impalpable powder was obtained. The chemical compositions of an impalpable powder were SiO₂ 71.5 % of the weight and TiO₂ 28.5 % of the weight.

[0085] When the generation phase was identified for this obtained impalpable powder by the powder X diffraction spectrum, it turns out that it consists of rutile titanium dioxides characterized by the silica X characterized by the peak (2theta=4.9 degree and 26.0 degrees), and the 2theta=27.5 degree peak. Moreover, when the oil absorption of this impalpable powder measured (JISK5101), it is 72ml / 100g, and it turns out that it is moderate.

[0086] When the configuration of a product was observed with the scanning electron microscope, the configuration of the primary particle was a scale tabular. Moreover, most signs that a titanium-dioxide particle existed as mixture were not accepted, but most was appearance connoted and composite-ized by the scale tabular particle. The aspect ratio of the average longest length of a board [as opposed to this thickness to 0.08 micrometers in average thickness of the primary particle of this scale tabular] was 63 in 5 micrometers.

[0087] When the amount of crystallized type isolation silicic acid was furthermore measured by the analyzing method, it turns out that it is below limit of detection (less than 2%).

[0088] In addition, one existed in 3600-3700cm⁻¹ and, as for the IR spectrum, one absorption band existed in 3400-3500cm⁻¹.

[0089] Next, put between two quartz boards, the paste which could use 3 rolls, was made to distribute and was obtained was made to have added vaseline 1.12g and 0.48g of liquid paraffins to 0.4g of these scale tabular particles, and to spread until thickness was set to 25 micrometers, and spectral transmittance was measured using the recording spectrophotometer. The permeability in each wavelength is shown in [Table 1]. 500nm is a light field, 400nm, and 320nm ultraviolet radiation field. It is shown that an ultraviolet-rays shielding effect is so good that the permeability in an ultraviolet radiation field is small.

[0090] Moreover, measurement of photocatalyst activity was exposed to the direct rays between days at the time of fine weather, having put isopropyl alcohol 25ml into the 50ml transparent glass bottle, having added and sealed 0.63g (it being TiO₂ 0.18g content) of these scale tabular particles, and stirring with a stirrer. Then, when the generated amount of acetones in which isopropyl alcohol carries out oxidative degradation by the photocatalyst oxidation was measured by the gas chromatograph, it was 0.007 capacity %. Since there were very few these amounts of acetone generation as compared with the example 1 of comparison, the titanium dioxide in this scale tabular particle was what shows that it connotes by the scale tabular silica base, and is composite-ized.

[0091] [Example 2] 4g (0.03-0.05 micrometers of particle diameters [Ishihara Sangyo (stock) TTO-55A :]) of titanium dioxides was added in 372g of water, and the distributed water of the particle of a titanium dioxide was prepared using the wet bead mill like the example 1.

[0092] Capacity 1000cm³ 376g of distributed water of the particle of silica-sol (composition SiO₂ 8.5 % of the weight, 201.25 % of the weight [of Na], and SiO₂/Na₂ O=7.0mol/mol) 424g and the above-mentioned titanium dioxide was taught to the autoclave (an electric heating formula, with a support type impeller), 0.1g of seed crystal was added, and hydrothermal processing was performed by 200 degreeC for 14 hours, stirring by 10rpm. In addition, the silica sol of a start raw material diluted JIS No. 3 water glass with water, and electrolyzed and obtained it, and when the mean particle diameter of the colloid silica in it was measured with the laser dispersion particle-size-analysis equipment made from Otsuka Electron, it was 3nm or less.

[0093] The ultrasonic homogenizer performed distributed processing for the hydrothermal processing object after filtration and rinsing, and acetone substitution of the attached groundwater after filtration was carried out, it dried like the example 1, and the 28.0g impalpable powder was obtained. The chemical compositions of an impalpable powder were SiO₂ 85.8 % of the weight and TiO₂ 14.2 % of the weight.

[0094] When the generation phase was identified for this obtained impalpable powder by the powder X diffraction spectrum, it turns out that it consists of rutile titanium dioxides characterized by the silica X characterized by the peak (2theta=4.9 degree and 26.0 degrees) as well as an example 1, and the 2theta=27.5 degree peak. Like an example 1, when the oil absorption of this impalpable powder was measured, it is 116ml / 100g, and it turns out that it is moderate.

[0095] When the configuration of a product was observed with the scanning electron microscope, the configuration of a primary particle was a scale tabular. Moreover, most signs that a titanium-dioxide particle existed as mixture were not accepted, but most was appearance connoted and composite-ized by the scale tabular particle. The aspect ratio of the average longest length of a board [as opposed to this thickness to 0.06 micrometers in average thickness of the primary particle of this scale tabular] was 67 in 4 micrometers.

[0096] When the amount of crystallized type isolation silicic acid was furthermore measured by the analyzing method, it turns out that it is below limit of detection (less than 2%).

[0097] In addition, the position of an absorption band and the number of the IR spectrum were the same as that of an example 1.

[0098] Measurement of spectral transmittance evaluated by the same method as an example 1. A result is shown in [Table 1].

[0099] Although the addition of dryness powder was set to 1.25g (it is TiO₂ 0.18g content) and the same method as an example

1 estimated measurement of photocatalyst activity, the acetone in which isopropyl alcohol carries out oxidative degradation and which it generates was not detected.

[0100] [Example 3] In 424g of water, 8g (0.1 micrometers of particle diameters [The Honjo Chemical (stock) detailed zinc white :]) of zinc oxides was added, and the distributed water of a zinc-oxide particle was prepared in it using the wet bead mill like the example 1.

[0101] Capacity 1000cm³ 452g of distributed water of silica-sol (composition SiO₂ 8.5 % of the weight, 2O₁.31 % of the weight [of Na], and SiO₂/Na₂ O=6.7mol/mol) 348g and the above-mentioned zinc-oxide particle was taught to the autoclave (an electric heating formula, with a support type impeller), 0.1g of seed crystal was added, and hydrothermal processing was performed by 200 degreeC for 14 hours, stirring by 10rpm. In addition, the silica sol of a start raw material diluted JIS No. 3 water glass with water, and electrolyzed and obtained it, and when the mean particle diameter of the colloid silica in it was measured with the laser dispersion particle-size-analysis equipment made from Otsuka Electron, it was 3nm or less.

[0102] The ultrasonic homogenizer performed distributed processing for the hydrothermal processing object after filtration and rinsing, and acetone substitution of the attached groundwater after filtration was carried out, it dried, and the 27.5g impalpable powder was obtained. The chemical composition of an impalpable powder was 28.9 % of the weight of ZnO(s) SiO₂ 71.1% of the weight.

[0103] When the generation phase was identified for this obtained impalpable powder by the powder X diffraction spectrum, it turns out that it consists of zinc oxides characterized by the silica X characterized by the peak (2theta=4.9 degree and 26.0 degrees) as well as an example 1, and the 2theta=36.2 degree peak. Like an example 1, when the oil absorption of this impalpable powder was measured, it is 152ml / 100g, and it turns out that it is moderate.

[0104] When the amount of crystallized type isolation silicic acid was furthermore measured by the analyzing method, it turns out that it is below limit of detection (less than 2%).

[0105] In addition, the position of an absorption band and the number of the IR spectrum were the same as that of an example 1.

[0106] Measurement of spectral transmittance evaluated by the same method as an example 1. A result is shown in [Table 1].

[0107]

[Table 1]

| | 各波長における透過率(%) | | | |
|------|-----------------|-------|-------|-------|
| | 500nm | 400nm | 320nm | 290nm |
| 実施例1 | 54.1 | 36.2 | 0.9 | 1.3 |
| 実施例2 | 60.2 | 37.5 | 4.9 | 4.9 |
| 実施例3 | 74.3 | 46.2 | 17.5 | 15.9 |

[0108] [Example 1 of comparison] Only the titanium dioxide (0.03-0.05 micrometers of particle diameters [Ishihara Sangyo (stock) TTO-55A :]) was used, and photocatalyst activity was measured.

[0109] 0.18g of titanium-dioxide powder was used, and the same method as an example 1 estimated. When the amount of acetones in isopropyl alcohol was measured by the gas chromatograph, it was 0.117 capacity %.

[0110] [Example 4] The sample of an example 1, an example 2, and the example 1 of comparison was processed using the sulfuric acid (65 % of the weight) and the ammonium sulfate (10 % of the weight), and the fixed quantity for a meltable solution of a titanium dioxide was performed. A result is shown in [Table 2].

[0111] It is shown that were hard to dissolve remarkably as compared with the example 1 of comparison, and the titanium dioxide in this scale tabular particle has connoted and composite-ized the titanium dioxide in the scale tabular particle of this invention from this result to the scale tabular silica.

[0112]

[Table 2]

| | 二酸化チタンの溶出割合(%) |
|------|------------------|
| 実施例1 | 4.2 |
| 実施例2 | 3.7 |
| 比較例1 | 95.6 |

[0113] [Example 5] Foundation as shown in the following [table 3] was manufactured using the titanium-dioxide compound scale tabular particle obtained in the example 2.

[0114]

[Table 3]

Titanium-dioxide compound scale tabular particle of an example 2 20.0 % of the weight Vaseline 5.0 % of the weight Liquid paraffin 15.0 % of the weight Distilled water 57.0 % of the weight Triethanolamine 3.0 % of the weight. [0115] [Example 2 of comparison] It replaced with the titanium-dioxide compound scale tabular particle of the foundation manufactured in the example 5, and foundation was manufactured like the example 5 except [all] having used 17.2 % of the weight (12 micrometers of particle diameters) of spherical silica gels, and 2.8 % of the weight (0.03-0.05 micrometers of particle diameters) of titanium dioxides.

[0116] Next, organic-functions evaluation of the foundation of an example 5 was carried out on the basis of the foundation of the

example 2 of comparison about six items of 1 hardness, two extensibilities, 3 oiliness, 4 luster, 5 transparent feelings, and a feeling with 6 BE **.

[0117] Although the foundation of an example 5 was of the same grade as compared with the foundation of criteria about three items of 1 hardness, 3 oiliness, and a feeling of 6 stickiness, it obtained evaluation of excelling, about three items of two extensibilities, 4 luster, and 5 transparent feelings.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The measured value of crystallized type isolation silicic acid are the composite-sized particle which connoted and composite-sized the metal or the metallic-compounds particle by the silica, and according [this silica] to the analyzing method is the composite-sized particle which makes a base material the silica characterized by being less than 10% of thing.

[Claim 2] The composite-sized particle according to claim 1 characterized by being the composite-sized particle to which the primary particle of a composite-sized particle has the configuration of a scale tabular fundamentally.

[Claim 3] The composite-sized particle according to claim 2 characterized by the ratio [as opposed to 0.001-1 micrometer and this thickness in the thickness of a scale board] (aspect ratio) of the longest length of this scale board being at least 5.

[Claim 4] A composite-sized particle given in any of the claims 1-3 characterized by the size of the primary particle of a metal or a metallic-compounds particle being 0.01-0.5 micrometers or less they are.

[Claim 5] A composite-sized particle given in any of the claims 1-4 to which the metal in a composite-sized particle or the content of a metallic-compounds particle is characterized by being 1 - 50 % of the weight they are.

[Claim 6] A composite-sized particle given in any of the claims 1-5 characterized by being that in which a metal or a metallic-compounds particle has an ultraviolet-rays cover function they are.

[Claim 7] The composite-sized particle according to claim 6 characterized by being the particle chosen from the group which the metal or metallic-compounds particle which has an ultraviolet-rays cover function becomes from a titanium dioxide, a zinc oxide, a cerium oxide, and an iron oxide.

[Claim 8] The composite-sized particle according to claim 6 or 7 to which spectral transmittance with a thickness [of the paste which uses 3 rolls, was made to distribute the composite-sized particle 0.40 weight section in the vaseline 1.12 weight section and the liquid paraffin 0.48 weight section, and was obtained] of 25 micrometers is characterized by being 20% or less in the wavelength of 320nm.

[Claim 9] A composite-sized particle given in any of the claims 1-7 characterized by being that in which a metal or a metallic-compounds particle has a photocatalyst oxidization operation they are.

[Claim 10] The composite-sized particle according to claim 9 characterized by the concentration of the generation acetone by the oxidative degradation of the isopropyl alcohol after being exposed to the direct rays for one day under the room temperature using the composite-sized particle being below 0.05 capacity %.

[Claim 11] The charge of makeup which comes to blend a composite-sized particle given in any of claims 1-10 they are.

[Claim 12] The manufacture method of a composite-sized particle given in any of the claim claims 1-10 which use as a start raw material the silica sol obtained by carrying out dealkalization of the silicic acid alkali solution, and are characterized by carrying out hydrothermal processing of this silica sol in the state where this was made to distribute a metal or a metallic-compounds particle they are.

[Claim 13] The manufacture method of a composite-sized particle according to claim 12 that the silica / alkali mole ratio of the silica sol of a start raw material (SiO_2 / Me_2O , Me indicates alkali metal to be here) are characterized by being 3.5 mols/mol - 20 mols/mol.

[Claim 14] The manufacture method of the composite-sized particle according to claim 12 or 13 characterized by the silica particle diameter of a silica sol being 100nm or less.

[Claim 15] The manufacture method of a composite-sized particle given in any of the claims 12-14 characterized by adding seed crystal in the case of hydrothermal processing they are.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-11927

(43)公開日 平成11年(1999) 1月19日

| (51)Int.Cl.* | 識別記号 | F I | |
|--------------------------------------|------------------|---------|---|
| C 0 1 B | 33/12 | C 0 1 B | 33/12 Z |
| A 6 1 K | 7/00 | A 6 1 K | 7/00 B |
| | 7/02 | | 7/02 P |
| B 0 1 J | 19/00 | B 0 1 J | 19/00 N |
| B 2 2 F | 1/00 | B 2 2 F | 1/00 E |
| 審査請求 未請求 請求項の数15 F D (全 11 頁) 最終頁に続く | | | |
| (21)出願番号 | 特願平9-179121 | (71)出願人 | 390005728 洞海化学工業株式会社 福岡県北九州市若松区北浜町13番1号 |
| (22)出願日 | 平成9年(1997) 6月20日 | (72)発明者 | 寺瀬 邦彦 福岡県北九州市若松区北浜町13番1号 洞 海化学工業株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 田中 正治 福岡県北九州市若松区北浜町13番1号 洞 海化学工業株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 井上 真樹 福岡県北九州市若松区北浜町13番1号 洞 海化学工業株式会社内 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 小池 信夫 最終頁に続く |

(54)【発明の名称】 シリカを基材とする複合化粒子及びその製造方法及び配合化粧品

(57)【要約】

【課題】 人体に無害であり、表面の反応性に優れる、化粧品、塗料もしくは樹脂などのフィラーの用途に好適に使用できる、低結晶性シリカ複合粒子及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 金属または金属化合物微粒子をシリカによって内包して複合化した、結晶型遊離珪酸の測定値10%未満の、好ましくは厚さ0.001~1 μ m、厚さに対する鱗片状板の最長長さの比(アスペクト比)5以上の鱗片板状複合化粒子およびシリカゾル中に金属または金属化合物微粒子を分散させて水熱処理するその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリカによって金属または金属化合物微粒子を内包して複合化した複合化粒子であって、該シリカはX線回折分析法による結晶型遊離珪酸の測定値が10%未満のものであることを特徴とするシリカを基材とする複合化粒子。

【請求項2】 複合化粒子の一次粒子が鱗片板状の形状を基本的に有する複合化粒子であることを特徴とする請求項1記載の複合化粒子。

【請求項3】 鱗片板の厚さが0.001~1 μ m、該厚さに対する該鱗片板の最長長さの比(アスペクト比)が少なくとも5であることを特徴とする請求項2記載の複合化粒子。

【請求項4】 金属または金属化合物微粒子の一次粒子の大きさが0.01~0.5 μ m以下であることを特徴とする請求項1~3の何れかに記載の複合化粒子。

【請求項5】 複合化粒子中の金属または金属化合物微粒子の含有量が、1~50重量%であることを特徴とする請求項1~4の何れかに記載の複合化粒子。

【請求項6】 金属または金属化合物微粒子が紫外線遮蔽機能を有するものであることを特徴とする請求項1~5の何れかに記載の複合化粒子。

【請求項7】 紫外線遮蔽機能を有する金属または金属化合物微粒子が二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウムおよび酸化鉄からなる群より選択される微粒子であることを特徴とする請求項6記載の複合化粒子。

【請求項8】 複合化粒子0.40重量部を、ワセリン1.12重量部、流動パラフィン0.48重量部に、3本ロールを用いて分散させて得たペーストの厚さ25 μ mでの分光透過率が、波長320nmにおいて20%以下であることを特徴とする請求項6または7に記載の複合化粒子。

【請求項9】 金属または金属化合物微粒子が光触媒酸化作用を有するものであることを特徴とする請求項1~7の何れかに記載の複合化粒子。

【請求項10】 複合化粒子を用いた室温下、1日間の直射日光に曝露後のイソプロピルアルコールの酸化分解による生成アセトンの濃度が0.05容量%以下であることを特徴とする請求項9記載の複合化粒子。

【請求項11】 請求項1~10の何れかに記載の複合化粒子を配合してなる化粧料。

【請求項12】 珪酸アルカリ水溶液を脱アルカリして得られるシリカゾルを出発原料とし、これに金属または金属化合物微粒子を分散させた状態で、該シリカゾルを水熱処理せしめることを特徴とする請求項請求項1~10の何れかに記載の複合化粒子の製造方法。

【請求項13】 出発原料のシリカゾルのシリカ/アルカリモル比($\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$ 、ここでMeはアルカリ金属を示す)が、3.5mol/mol~20mol/molであることを特徴とする請求項12に記載の複

合化粒子の製造方法。

【請求項14】 シリカゾルのシリカ粒子径が100nm以下であることを特徴とする請求項12または13に記載の複合化粒子の製造方法。

【請求項15】 水熱処理の際に、種晶を添加することを特徴とする請求項12~14の何れかに記載の複合化粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線遮蔽機能を有する金属または金属化合物の微粒子を、人体に無害である低結晶性のシリカにより内包して複合化した、好ましくは鱗片板状の形状を有するシリカ複合化粒子、その製造方法およびそれらを配合した化粧料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】紫外線の皮膚に対する有害性は、オゾン層の破壊の問題を契機として近年非常に注目されるようになった。紫外線を浴びると軽微であっても炎症を起したり色素沈着、シワ、シミなど皮膚の老化の原因となるほか、皮膚の細胞の遺伝子を傷つけ、皮膚癌を誘発する危険性があることがわかってきた。従来「日焼けすれば風邪をひかない」などとしていたが、皮膚科医によれば、これらもまったく迷信であり、むしろ、実際には、日焼けすると全身の免疫力が低下してしまうのである。現在、皮膚のシワやシミなどの原因の80%は紫外線にさらされたことによるものとさえされ、紫外線の悪影響が予想以上の多方面にわたることは、多数の皮膚科学の文献に記載されていることから明らかである。

【0003】また、生体だけでなく、樹脂や塗料も直射日光に曝されると、紫外線の影響を受け、紫外線の直接酸化作用により経時的に劣化する。

【0004】二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウムまたは酸化鉄等の金属化合物微粒子は紫外線遮蔽効果の大きい物質として知られているが、これらは、光触媒酸化作用を有し、単に化粧料、塗料、樹脂等に配合した場合、その構成成分を酸化してしまい、劣化・変質を惹起する問題を有していた。

【0005】また、一般的にいて、これらは微粒子であるがゆえに、きわめて凝集しやすく、化粧料、塗料、樹脂中に均一または均質に分散させることは實際上、非常に困難であり、それらが本来有する紫外線の遮蔽機能を十分奏させることは簡単には出来ない、という大きな問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、労働安全衛生の面から有害な結晶型遊離珪酸の量が充分少ない、低結晶性のシリカを基材とし、これにより、微粒子であるため極めて凝集しやすく、また、触媒反応活性が制御し難い金属または金属化合物微粒子を内包して複合

化させた、シリカ複合化粒子およびその製造方法を提供することである。本発明のシリカを基材とする複合化粒子は、好ましくは鱗片板状の形態をなすため、化粧料、塗料、樹脂等に配合した場合、展着性(伸展性)、配向性、隠蔽性などの特性に優れると共に、該金属または金属化合物微粒子の凝集性や触媒反応性が適度に制御されており、紫外線遮蔽用その他の用途にきわめて優れているものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題の重要性に鑑み鋭意検討した結果、シリカ源およびアルカリ源を含有した出発原料たるシリカゾル中に、金属または金属化合物の微粒子を分散させた状態で水熱処理することにより、驚くべきことに、シリカによって該金属または金属化合物の微粒子が内包して複合化されたシリカを基材とする複合化粒子が得られること、また好ましくは、形状的に鱗片板状の複合化粒子が得られることを見出した。さらに、該金属または金属化合物微粒子として、特定波長領域の光線の遮蔽機能、例えば紫外線遮蔽機能を有するものを用いた場合、該複合化された複合化粒子自体が、より高い紫外線遮蔽機能等を奏することを見出した。さらに、この場合、該金属または金属化合物は光触媒酸化作用により、該金属等に接触する有機物等を分解・変質・劣化せしめる問題があるところ、該複合化粒子は、該金属微粒子等がシリカにより内包して複合化されているので、該複合化粒子に接触する有機物等を分解・変質・劣化させることの少ない特性を併せ奏することを見出した。

【0008】そしてかかるシリカ複合化粒子は、例えば化粧料に配合した場合、基材となるシリカが、人体に有害な結晶型遊離珪酸の含有量が充分少ないため、十分安全なものである。また、好ましくはこれが鱗片板状の形態をなすため、展着性、配向性、隠蔽性などの特性に優れると共に、該複合化粒子は、該金属微粒子等を、シリカにより内包して複合化されているので、化粧料等のマトリックス中で、もはや凝集することもなく、より高い紫外線遮蔽機能や、より抑制された光触媒酸化作用を併せ有する化粧料が得られることを見出し本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明の上記課題は、(1) シリカによって金属または金属化合物微粒子を内包して複合化した複合化粒子であって、該シリカはX線回折分析法による結晶型遊離珪酸の測定値が10%未満のものであることを特徴とするシリカを基材とする複合化粒子、(2) 該複合化粒子を配合してなる化粧料、および、(3) 珪酸アルカリ水溶液を脱アルカリして得られるシリカゾルを出発原料とし、これに金属または金属化合物微粒子を分散させた状態で、該シリカゾルを水熱処理せしめることを特徴とする該複合化粒子の製造方法、によって解決される。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0011】本発明のシリカを基材とする複合化粒子(以下単にシリカ複合化粒子と称することもある。)は、シリカによって金属または金属化合物微粒子を内包して複合化した複合化粒子であって、かつ、該シリカはX線回折分析法による結晶型遊離珪酸の測定値が10%未満のものであることを特徴とする。

【0012】まず、複合化粒子の基材であるシリカは、後記したX線回折分析法により測定した、結晶型遊離珪酸の測定値が10%未満、好ましくは5%未満、さらに好ましくは2%(検出限界以下)と、きわめてわずかな低結晶性のシリカである。

【0013】この結晶型遊離珪酸の測定値の意義について説明する。一般的に、石英、クリストバライトまたはトリディマイトなどの結晶性シリカは、結晶型遊離珪酸に分類され、粉塵として長期間、人肺に吸入された場合、肺臓およびその周囲組織に沈着し治療が困難な疾病である珪肺(Silicosis)を引き起こす原因となることが病理学的にも確認されており、労働安全衛生面上、じん肺法やじん肺法施行規則において規制されている。いっぽう、シリカゲル等の非晶質シリカは非晶型遊離珪酸に分類されるが、非晶型は結晶型に比較して珪肺を引き起こす可能性は著しく小さいことも知られている(粉体と工業、10、25-40(1980))。

【0014】遊離珪酸とは、珪酸塩を構成する結合珪酸と区別した名称で、珪素が酸素とのみ三次元的に結合しており、その他の元素とは結合していない状態であり、要するに二酸化珪素(SiO_2)を意味する。このような遊離珪酸は、上述の非晶型や結晶型等に分類されるが、このうち、珪肺を引き起こす原因となる結晶型の遊離珪酸は、X線回折分析法等により定量が可能であり、具体的には、労働安全衛生法に関する告示に示された作業環境測定基準に則る作業環境測定ガイドブック(鉱物性粉塵関係 労働省安全衛生部環境改善室編)に記載された、X線回折分析法により測定される。

【0015】このように、本発明の複合化粒子の基材であるシリカは、X線回折分析法により測定した結晶型遊離珪酸の測定値が、10%未満、好ましくは5%未満、さらに好ましくは2%(検出限界以下)であることから明らかなように、仮にシリカの微粒子が人体の呼吸器に吸入された場合であっても、人体への有害性がきわめて少ないとされている低結晶性のシリカであることから、その安全性は十分高いといえるものである。

【0016】なお、本発明におけるシリカは、X線回折分析法による測定で、所謂アモルファス状態を示すテリングはほとんど観察されない。

【0017】従来、所謂シリカXとよばれる、X線回折でピークがでるという意味においての結晶質シリカは知

られているが(Beitr.Mineral.Petrogr.10,242-259(1964))、これらは、多数の鱗片状粒子が癒着したような形態になっているものの、無孔質でかつ反応性に乏しく、これに特定の物質を担持させたりフィラーとして使用することは実質上困難である。

【0018】これに対し、本発明の複合化粒子の基材たるシリカは、好ましくは、IRスペクトルの3600~3700、3400~3500cm⁻¹にそれぞれ1つの吸収帯を持ったシラノール基を有する低結晶性のシリカである。このため、該複合化粒子は、その表面に反応活性の高いシラノール基が存在することから、所望の有機成分による化学修飾を行うことも可能であり、例えば化粧品のフィラーとしての機能をさらに高めることも可能である。

【0019】本発明のシリカを基材とする複合化粒子は、上記したようなシリカによって、金属または金属化合物の微粒子を内包して・複合化してなるものである。

【0020】ここに云う内包とは、例えば鱗片板状の粒子の内部に、金属または金属化合物微粒子が多数個分散して一体的に取り込まれていることである。

【0021】本発明においては、複合化粒子の一次粒子が鱗片板状の形状を基本的に有する複合化粒子であることが好ましい。

【0022】鱗片板状の複合化粒子は、厚さが0.001~1μm、好ましくは0.01~0.5μmの鱗片状板からなり、厚さに対する鱗片状板の最長長さの比(アスペクト比)が少なくとも5、好ましくは10以上、さらに好ましくは30以上を有するような鱗片板状のシリカを基材とする複合化粒子である。

【0023】鱗片板の厚さが0.001μm未満の場合には、鱗片板の機械的強度が不十分となり好ましくない。一方、鱗片板の厚さが1μmより大きくなると、化粧料等に配合したときの展着性が十分でなくなるおそれがあるので好ましくない。また、アスペクト比が5未満の場合には、同様に展着性が十分でなくなるおそれがあるので好ましくない。

【0024】なお、アスペクト比の上限は特に規定するものではないが、通常300以下、好ましくは200以下が实际的である。

【0025】また、本発明に云う鱗片板状のシリカの厚さ、長さは特に断らないかぎり、その一次粒子についての平均値を意味する。

【0026】ここで、鱗片板状とは、実質的に板状の形を有していればよく、部分的または全体的に曲がったり、ねじれていてもよい。

【0027】本発明の目的とするシリカ複合化粒子は以下のようにして製造される。

【0028】すなわち、シリカゾルを出発原料とし、これに、シリカ複合化粒子中に包含されるべき金属または金属化合物微粒子を添加し分散させた状態で、オートク

レーブ等の加熱圧力容器中で加熱して水熱処理を行うものである。このようにして、該金属または金属化合物微粒子をシリカによって内包して複合化した、シリカを基材とするシリカ複合化粒子が生成せしめられる。なお、本発明で使用する金属または金属化合物微粒子については、後に詳述する。

【0029】本発明においては、シリカ源及びアルカリ源を特定量含むシリカゾルを出発原料とする。特に、シリカ/アルカリモル比($\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$ 、ここでMeはLi、NaまたはKなどのアルカリ金属を示す。以下、同じ。)が、1.0~3.4mol/molの珪酸アルカリ水溶液を、イオン交換樹脂法あるいは電気透析法などによって脱アルカリしたシリカゾルが好適に使用される。なお、珪酸アルカリ水溶液としては、たとえば水ガラスを適宜水で希釈したものなどが好適に使用される。

【0030】出発原料である脱アルカリしたシリカゾル中のシリカ/アルカリモル比($\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$)は、3.5~20mol/molの範囲が好ましく、4.5~18mol/molの範囲がさらに好ましい。3.5mol/mol未満になると、シリカの溶解度が上昇し、収率が悪化するので好ましくない。一方、20mol/molを越えると、シリカゾルの安定性が低下するので好ましくない。

【0031】シリカゾル中のシリカ濃度は、2~20重量%が好ましく、3~15重量%が特に好ましい。2重量%より濃度が低いと、生産性が低下するので好ましくない。また、20重量%を越えると、シリカゾルの安定性が低下するので好ましくない。

【0032】シリカゾル中のシリカ粒子径は、平均粒子径を意味し、特に限定するものではないが、100nm以下のものが好ましく、そのなかでも20nm以下の所謂活性珪酸が特に好ましい。また粒径の下限値は特に限定するものではないが、0.5nm以上のものが好ましい。粒径が100nmを超えてあまり大きくなると、シリカゾルの安定性が低下するので好ましくない。なお、シリカ粒子径の測定法は、この範囲の粒度が測定可能なものであれば特に限定するものではないが、レーザー光散乱粒度測定装置や、透過型電子顕微鏡により撮影した粒子像サイズのスケール計測などで測定することができる。

【0033】本発明においては、上記のごときシリカゾルを出発原料とし、これに以下のような金属または金属化合物微粒子を添加し分散させた状態で、オートクレーブ等の加熱圧力容器中で加熱して水熱処理を行うことにより、シリカによって該金属または金属化合物微粒子を内包して複合化したシリカを基材とする複合化粒子を生成せしめる。

【0034】出発原料のシリカゾルに添加する金属微粒子としては、特に限定されるものではないが、金、銀、

白金、銅、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、ニッケル、パラジウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、亜鉛、錫、マンガ、テクネチウム、チタン、ジリコニウム、珪素、セリウム、モリブデン、タンタル、ニオブ、ハフニウム、活性炭、カーボンブラック等の微粒子が好ましいものとして例示される。

【0035】また、本発明にいう金属微粒子とは、これら金属を主体とする合金の微粒子も含まれる。例えば、アルミニウム-マグネシウム合金、鉄-炭素合金、鉄-銅合金、鉄-ニッケル-クロム合金、銀-金合金、パラジウム-金合金、銀-パラジウム合金、銅-ニッケル合金、ニッケル-コバルト合金、ニッケル-マグネシウム合金、錫-鉛合金等の微粒子が例示される。

【0036】一方、金属化合物の微粒子としては、酸化亜鉛、酸化チタン、過酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化クロム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化銀、酸化第一鉄、酸化第二鉄、酸化第一銅、酸化第二銅、酸化第一コバルト、四三酸化コバルト、酸化第二コバルト、酸化第一ニッケル、酸化第二ニッケル、酸化トリウム、酸化タングステン、酸化モリブデン、二酸化マンガ、三酸化マンガ、酸化ウラン、酸化トリウム、硫化亜鉛、酸化第一錫、酸化第二錫、一酸化鉛、四三酸化鉛、二酸化鉛、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、三酸化ビスマス等の酸化物、酸化ゲルマニウム等の酸化物；硫化カドミウム、硫化亜鉛、硫化アンチモン、硫化カルシウム、硫化銀、硫化水銀、硫化ゲルマニウム、硫化コバルト、硫化錫、硫化鉛、硫化ニッケル、硫化マンガ、硫化亜鉛、硫酸鉛、硫酸バリウム、硫酸ストロンチウム、硫酸カルシウム等の硫化物や硫酸塩；窒化ホウ素、窒化マグネシウム、窒化アルミニウム、窒化チタン、窒化タンタル、窒化珪素等の窒化物；炭化タンタル、炭化ジルコニウム、炭化タングステン、炭化モリブデン、炭化ハフニウム、炭化クロム、炭化バナジウム、炭化珪素、炭化チタン、炭化ホウ素、炭化ウラン、炭化ベリリウム、フッ化カルシウム等の炭化物やハロゲン化物等の微粒子が好ましいものとして挙げられる。

【0037】これらの金属または金属化合物は、その一つを主体とし、これに少量の所謂ドーバント成分ないし不純物成分を添加したものであってもよい。例えば、二酸化チタンには、少量の鉄、アルミニウム、亜鉛、ナリトウム、カリウム、マグネシウム、燐等の金属元素を添加してもよい。

【0038】これら微粒子は、いずれも、紫外線のような特定波長の光の遮蔽材、光触媒、抗菌材、光電素子、EL素子、半導体素子、非線形素子等に好適に使用されているもので、市販のものが容易に入手可能である。そして、その粒子径が極めて小さいことから、大なる表面積を有し、また高活性であり、その奏する特定波長の光の遮蔽機能、光触媒機能、抗菌機能、光電機能等は、極

めて大きい。しかしながら、一方、小さい微粒子であるために、凝集性が強く、化粧品、塗料、樹脂の媒体やマトリックス中でこれらを一次粒子として均質に分散させるのが極めて困難で、その本来有する機能を十分に奏せしめることが難しく、さらに、微粒子であるがゆえに、ある場合は、その表面活性が高すぎて、光触媒機能や抗菌機能が制御できず、これらを配合した化粧品、塗料、樹脂の媒体やマトリックスの成分と酸化反応等して、これらの成分を変質させたり、異臭を生じさせたりする問題点があった。

【0039】本発明における金属または金属化合物の微粒子とは、所謂超微粒子と称するものをも包含するもので、一次粒子の大きさ(粒径)が、 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ のものである。そして、 $0.03 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であるものがさらに好ましい。 $0.01 \mu\text{m}$ 未満になると、比表面積が増大してはじめて制御できない凝集状態にあり、微粒子を十分分散した状態でシリカ基体により内包して複合化せしめることができず、所望の紫外線遮蔽機能等が得られないので好ましくない。また $0.5 \mu\text{m}$ を越えると、微粒子自身の有する紫外線遮蔽機能等が低下するだけでなく、該金属化合物微粒子が基材である薄片状シリカへの内包的な複合化が十分に行われず、例えば光触媒酸化作用の抑制を目的とする場合は、後記する光触媒酸化作用の抑制効果が少なくなるので好ましくない。

【0040】本発明における金属または金属化合物の微粒子の粒子形態としては基本的には球形であるものが好ましく、その場合は、粒径は直径を表すことになる。しかし、不定型や針状形のような非球形の粒子の場合であってもよく、その場合は、粒径とは最大径を指称するものとする。

【0041】複合化粒子中の金属または金属化合物微粒子の含有比率は $1 \sim 50$ 重量%が好ましく、 $2 \sim 35$ 重量%が特に好ましい。含有比率が 1 重量%未満では、その金属または金属化合物微粒子が奏すべき機能、例えば紫外線遮蔽効果が十分に得られず好ましくない。また一方、 50 重量%を越えると、金属または金属化合物微粒子の一部またはかなりの部分が、シリカ基材に内包して複合化されない状態になり、露出した状態になるので、目的としている光触媒酸化作用等の抑制効果が少なくなり好ましくない。従って、上記含有比率になるように、出発原料中のシリカの量と添加する金属または金属化合物微粒子を調整する。

【0042】本発明の一つの好適な実施の形態として、該金属または金属化合物微粒子が、特定波長領域の光の遮蔽機能を有するようなものである。ここで光の遮蔽機能とは、該微粒子により、特定波長領域の光が吸収および/または散乱され、照射された光のある波長領域のものが実質的に遮蔽される機能を意味する。例えば、X線の遮蔽機能、可視光線の遮蔽機能、赤外線線の遮蔽機能、

紫外線の遮蔽機能等である。

【0043】ここでは、紫外線遮蔽機能を例にとって説明する。

【0044】本発明において出発原料のシリカゾルに添加する紫外線遮蔽機能を有する金属や金属化合物微粒子としては、特に限定されるものではないが、例えば、二酸化チタン、酸化セリウム、酸化亜鉛、または酸化鉄等の微粒子が好適であり、これらを単独あるいは混合物として使用することが可能である。この場合、添加した紫外線遮蔽機能を有する微粒子の粒子が凝集していると、紫外線遮蔽機能が十分発揮できず、性能が低下するので、該微粒子をシリカゾルあるいは濃度調製用水に添加した後、高速せん断式分散機、媒体攪拌ミル、超音波分散機等を用いた分散処理を施し、シリカゾル中で十分分散せしめることが好ましい。

【0045】なお、シリカゾルを水熱処理するため、オートクレーブに仕込むに先立って、さらに蒸留水やイオン交換水のごとき精製水を加えることにより、シリカ濃度を所望の範囲に調製することも可能である。

【0046】オートクレーブとしては特にその形式を限定するものではないが、少なくとも加熱手段と攪拌手段及び好ましくは温度測定手段を備えたものであればよい。

【0047】以上のごとくして、シリカゾルに金属または金属化合物微粒子を添加・分散させた原料は、オートクレーブ中で水熱処理せしめられ、シリカによって該金属または金属化合物微粒子が内包して複合化された、シリカを基材とする複合化粒子を生成せしめる。そしてこの複合化粒子は、好ましくは鱗片板状の形状を有するものである。

【0048】本発明において水熱処理は150～250℃の温度範囲で行われ、好ましくは170～220℃である。150℃未満では、目的とするシリカ複合化粒子を得るのに長時間を必要とすることになるので好ましくない。一方、250℃を越えると、好ましい鱗片板状の形状の粒子が得られにくい。これは、鱗片板状の形状を示す低結晶性のシリカXは、準安定相と考えられ、水熱処理の進行とともに、逐次クリストバライト、クオーツに相転移する傾向があるところ、高温、特に250℃を超えるような場合は、結晶性の高いクリストバライトやクオーツとの混合物が生成しやすいためであると考えられる。

【0049】また、必要な水熱処理の時間は、水熱処理の温度や種品の添加の有無等により変わりうるが、通常、5～50時間、好ましくは、5～40時間、より好ましくは5～25時間程度である。

【0050】なお、本発明においては、水熱処理を効率よく進め、処理時間を短くするためには、その添加は必須ではないが、種品を添加することがより好ましい。種品の添加量は、もちろん限定するものではないが、原料

のシリカゾルの仕込み量に対して0.001～1重量%程度が好ましい。

【0051】このように、シリカゾルに金属または金属化合物微粒子を添加・分散させた原料が、オートクレーブ中で水熱処理せしめられ、該金属または金属化合物微粒子がシリカにより内包して複合化され、複合化粒子が形成されるのであるが、そのメカニズムはおおよそ次のようなものであると推察される。

【0052】オートクレーブに仕込んだシリカゾル中のシリカ微粒子と金属または金属化合物微粒子が共存している状態における水熱処理の過程で、シリカ微粒子の微小のものは所謂オストワルドの熟成(Ostwald Ripening)と称する溶解・再析出を繰り返して、より大なるシリカ粒子へと生長する。そして最終的には、好ましい鱗片板状の粒子へと生長するのであるが、その過程で、このシリカの粒子生長が、金属または金属化合物微粒子の表面でも起こることから、最終的には、該金属または金属化合物微粒子は、この生長したシリカからなる粒子中に取り込まれ、複合化されるのである。モデル的には、例えば鱗片板状の粒子の内部に、金属または金属化合物微粒子が多数個分散して一体的に取り込まれている。

【0053】なお、金属または金属化合物微粒子の個々の粒子の表面に、シリカを沈殿せしめ、薄いシリカの被膜を形成させることは公知であるが、これは例えば、球状の金属等の微粒子の各々の上に、薄い膜が形成されただけの、もとの金属または金属化合物微粒子の形態がほぼそのまま支承されたものに過ぎず、本発明の複合化粒子とは根本的に異なるものである。

【0054】本発明の目的物たる複合化粒子は、かくして得られた水熱処理生成物を、濾過、水洗、乾燥、分散処理して得られる。

【0055】まず、水熱処理終了後、水熱処理生成物をオートクレーブより取り出し、濾過、水洗する。水洗処理後の粒子は、10重量%の水スラリーとしたときのpHが5～9であることが好ましく、より好ましいpHは6～8である。

【0056】基本的には、これを乾燥することにより、本発明で使用する低結晶性シリカ複合化粒子が最終的に得られる。この水熱処理生成物のケーキを、濾過・水洗した状態において顕微鏡的に見ると、個々の一次粒子同志が癒着したような凝集粒子(二次粒子)を形成している部分が観察されるので、必要に応じ、乾燥前に該凝集粒子をほぐし、一次粒子として分散させる操作、すなわち、分散処理(解砕処理)を行うことができる。ただし、化粧料等に添加する粉末としての用途のような場合は、これを分散処理することなく、得られた粒子をそのまま化粧料に配合しても、十分優れた効果が得られるので、分散処理は必ずしも必要ではない。

【0057】なお、分散処理を行う場合の方法としては、特に限定するものではないが、超音波ホモジナイザ

一や湿式ビーズミル等を用いた機械的分散方法の他に、苛性ソーダや苛性カリ等のアルカリを用いた化学的分散方法も有効である。この化学的分散方法におけるその効果の発現のメカニズムは、各粒子同士の癒着部に存在する言わばバインダーとしての易溶解性シリカ分が、該アルカリの添加により溶解するため、各一次粒子が互いに分離し、分散するものと推定される。

【0058】なお、分散処理後の乾燥操作は、そのまま、または、アセトンやメタノール等の低沸点有機溶媒で洗浄して付着水を溶媒置換した後に行われる。乾燥装置は特に限定するものではないが、気流乾燥機、流動層乾燥機、媒体流動層乾燥機、攪拌型乾燥機、円筒乾燥機、箱型乾燥機、バンド乾燥機、熱風乾燥機、真空乾燥機、振動乾燥機等任意の装置を採用できる。また、乾燥温度は通常、50～300℃程度で行うのが好ましい。

【0059】乾燥後の生成物は、個々の一次粒子が癒着したような凝集粒子(二次粒子)を形成している場合がある。上記したように、化粧料等に添加する粉末等としては、得られた粒子をそのまま化粧料に配合しても、十分優れた効果が得られるので、分散処理(解砕処理)は必ずしも必要ではない。なお、念のため分散処理を行うための分散処理装置としては、ボールミル、ビーズミル、ハンマミル、ブレードミル、ピンミル、ローラーミル等の任意の方法を選定することができる。

【0060】本発明において、以上のごとくして得られたシリカを基材とする複合化粒子の物理化学的分析は以下のようにして行われる。

【0061】すなわち、シリカ複合化粒子の表面に存在するシラノール基はIRスペクトルにより求められる。また、その一次粒子のアスペクト比は走査型電子顕微鏡により撮影された充分多数の複合化粒子像にスケール等をあてて、厚さや最長長さを測定することにより求められる。

【0062】また、結晶型遊離珪酸は、労働安全衛生法に関する告示に示された作業環境測定基準に則る作業環境測定ガイドブック(鉱物性粉塵関係 労働省安全衛生部環境改善室編)に記載された、X線回折分析法により測定される。

【0063】さらに、本発明の製造方法により得られた複合化粒子の紫外線遮蔽性能等の光の遮蔽機能の評価は次のようにして行われる。すなわち、複合化粒子0.40重量部を、ワセリン1.12重量部、流動パラフィン0.48重量部中に、3本ロールを用いて分散させて得たペーストの厚さ25μmでの分光透過率を各波長において測定するものである。具体的には、該複合化粒子0.4gにワセリン1.12gおよび流動パラフィン0.48gを添加し、3本ロールを用いて良く分散させて得たペーストを、厚さ2.1mmの石英板2枚の間に挟み込み、層厚が25μmになるまで展着させて測定試料とし、該測定資料を例えば日立製作所(株)製の自記

分光光度計を用い、波長200～700nmの範囲の分光透過率を測定する。なお、紫外線遮蔽性能を目的とする場合は、波長320nmにおける分光透過率が20%以下であることが好ましいところ、本発明によれば、少ない複合化粒子の添加量で、その目的を達成することができる。これに対し、従来の紫外線遮蔽用粒子である、粒子を化粧料により多く配合しなければならないので、化粧料が固くなり、また、白っぽくなってしまう。

【0064】一方、金属または金属化合物微粒子として光触媒酸化作用を有する、酸化チタン等を使用した場合、本発明の製造方法で得られたシリカ複合化粒子の光触媒活性の測定については、酸化チタン-物性と応用技術(技報堂出版刊)に記載されている方法に準じて行う。すなわち、イソプロピルアルコールを光触媒共存下紫外線を照射することにより、酸化されて生成するアセトン量を定量するものである。具体的には、容積50cm³の透明ガラス製の瓶に、イソプロピルアルコール25cm³と、含有する二酸化チタン0.18gに相当する試料重量の測定試料を入れて密栓し、室温でスターラーで攪拌しながら24時間連続して直射日光に暴露し、生成するアセトン量をガスクロマトグラフで定量し、これをイソプロピルアルコール中の濃度として表示した値である。本発明の複合化粒子においてはこのように規定した生成アセトン濃度が0.05容量%以下である。他の光触媒金属の場合もこれに準じて測定を行うものとする。

【0065】なお、本発明の複合化粒子において、シリカによって金属または金属化合物微粒子を内包して複合化していることは以下の方法で確認できる。

【0066】たとえば、金属化合物として二酸化チタン使用した場合は次のようである。二酸化チタン微粒子を内包して複合化したシリカ基材の複合化粒子の測定試料を0.1gとって、これに硫酸(65重量%)10cm³と硫酸アンモニウム水溶液(10重量%)10cm³を添加し、これをバーナーで5分間煮沸させて二酸化チタンの可溶解分を溶解させる(硫酸及び硫酸アンモニウムを用いる二酸化チタンの溶解方法は、分析化学便覧等にも記載されている最も確実的な方法である)。濾紙(5C)で不溶解分を分離後、濾過液中の溶出した二酸化チタン濃度をオキシノールオレンジを指示薬としてEDTA滴定法で定量する。二酸化チタンがシリカに内包して複合化されており、その複合化粒子の外表面に二酸化チタン粒子が露出していなければ、上記した方法により溶出する二酸化チタン量は極めて少ない筈である。これに対し、もし、複合化が十分でなく、二酸化チタンのかなりの部分が、複合化粒子表面にむき出しになっていれば、相当量の二酸化チタン量が溶出すると推定される。

【0067】他の金属や金属化合物微粒子を使用する場合も、この方法に準じて、シリカによってこれら微粒子

が内包して複合化していることが確認できる。

【0068】本発明で得られたシリカ複合化粒子は、種々の用途を有する。例えば、金属または金属化合物微粒子が紫外線遮蔽機能を有する場合は、これを、化粧料、塗料、樹脂等の紫外線遮蔽材として配合することができる。

【0069】本発明の複合化粒子が配合される化粧料としては、ファンデーション、乳液、ローション、クリーム、ペースト、スティック、口紅、頬べに、アイシャドウ、ボディパウダー、眉墨、アイライナー、マスカラ、白粉、制汗剤、シャンプー、リンス、ムース等の従来より製造されている化粧料であり、これらに好適に配合することが可能である。

【0070】なお、上記化粧料には、ワセリン、流動パラフィン、ラノリン、ロウ、脂肪酸エステル等の油脂性物質、エタノール、イソプロパノール、グリセリン等の有機溶媒、トリエタノールアミン等の乳化剤、その他シリコン、増粘剤、香料、保存料、防腐剤、界面活性剤、金属イオン封鎖剤、染料、pH調整剤、保湿剤等の化粧料に通常使用される化粧料補助剤を含有していてもよい。

【0071】本発明のシリカ複合化粒子を樹脂に配合する場合の樹脂としては、例えば塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリカーボネート、ナイロン、ポリアセタール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ユリア樹脂、フッ素樹脂が挙げられる。

【0072】また、塗料に配合する場合の塗料用樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂の樹脂が挙げられ、水や有機溶媒中で分散され塗料とされる。

【0073】なお、化粧品、樹脂、塗料等に配合する場合、本発明のシリカ複合化粒子の表面が、シリコンオイル、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルコール、界面活性剤、その他の表面処理剤、表面改質剤によって表面処理したものも好適に使用できる。これらで処理し、表面が疎水化されたものは化粧料に配合された際に化粧持ちが向上する。また、カップリング剤で処理されたものは樹脂に配合した際、強度が向上し、また分散安定性が増大する。

【0074】また、本発明のシリカ複合化粒子において、抗菌性を有する金属または金属化合物微粒子を使用した場合、抗菌剤としての作用を奏する。このような金属または金属化合物微粒子としては、銅、銀、亜鉛、チタン、錫、およびこれらの酸化物、過酸化物が挙げられ

る。

【0075】

【発明の効果】本発明の低結晶性シリカ複合化粒子においては、珪肺を引き起こす原因となる結晶型の遊離珪酸が、労働安全衛生法に関する告示に示された作業環境測定基準に則る作業環境測定ガイドブック（鉱物性粉塵関係 労働省安全衛生部環境改善室編）に記載された、X線回折分析法による測定値で表示されるが、この値が純クォーツを100として、10%未満、好ましくは5%未満、さらに好ましくは2%（検出限界以下）と、きわめてわずかであり、極めて安全というものである。

【0076】また、本発明のシリカ複合化粒子においては、シリカによって金属または金属化合物微粒子が内包して複合化されている。しかして、この金属または金属化合物微粒子は、もともと、極めて微小なものであるから、凝集性が強く、それだけでは、化粧品、塗料、樹脂の媒体やマトリックス中でこれらを一次粒子として均質に分散させるのが極めて困難で、その本来有する紫外線遮蔽機能等を十分に奏せしめることが難しかったものであるが、本発明によれば、これがシリカ基体中に内包して複合化されることにより、これら金属または金属化合物微粒が、全体としてもっとも好ましい鱗片板状等の複合化粒子としての形態を、安定的にとっていることになる。したがって、本発明のシリカ複合化粒子は、紫外線遮蔽効果等が高く、かつその持続性が長いのである。

【0077】本発明のシリカ複合化粒子は、好ましくは鱗片板状の形状を有するもので、その粒子形状に起因して、基本的に、配向性、隠蔽性、および、展着性や伸び性などの使用感に優れる。

【0078】さらにまた、従来の技術においては、金属微粒子等が微粒子であるがゆえに、その表面活性が高すぎて、光触媒機能等が制御できず、これらを配合した化粧品、塗料、樹脂の媒体やマトリックスの成分と酸化反応等して、これらの成分を変質させたり、異臭を生じさせたりする問題点があったのであるが、本発明によれば、これら金属または金属化合物微粒子がシリカによって内包して複合化されており、実質的に複合化粒子表面に露出した部分はほとんど存在しないので、化粧料等に配合された場合、該金属または金属化合物微粒子が、化粧品等のマトリックス成分と直接接触することがなく、これら強すぎる光触媒酸化作用等を適度に制御して、マトリックス成分の酸化・変質・異臭の発生等を防止することができる。

【0079】さらに、本発明のシリカは、好ましくは、IRスペクトルの3600~3700、3400~3500 cm⁻¹にそれぞれ1つの吸収帯を持ったシラノール基を有する。そのため、該シリカは、その表面に反応活性の高いシラノール基が存在することから、所望の有機成分による化学修飾も可能である。

【0080】以下、実施例により、本発明の具体的な実

施の態様を説明する。いうまでもないが、これらは本発明の技術的意義をより明確にするためのものであり、本発明の技術的範囲がこれらにより制限的に解釈されるものではない。

【0081】なお、以下の実施例における、シラノール基、アスペクト比および結晶型遊離珪酸量は上記方法により求めたものである。

【0082】

【実施例】

〔実施例1〕珪酸ソーダ水溶液中に二酸化チタン(石原産業(株)製TTO-55A:粒子径0.03~0.05 μ m)を添加し、湿式ビーズミルを用いて二酸化チタン微粒子を分散させた珪酸ソーダ水溶液(SiO₂ 16.86重量%、TiO₂ 9.09重量%、Na₂O 6.42重量%)を調製した。

【0083】容積1000cm³のオートクレーブ(電気加熱式、アンカー型攪拌羽根付)に、シリカゾル(組成SiO₂ 8.5重量%、Na₂O 0.73重量%、SiO₂/Na₂O=12.0mol/mol)228g、上記調製した二酸化チタンを分散させた珪酸ソーダ水溶液80g、水492gを仕込み、種晶を0.1g添加し、10rpmで攪拌しながら200°Cで14時間水熱処理を行った。なお出発原料のシリカゾルは、JIS3号水ガラスを水で希釈し、電気透析して得たものであり、その中のコロイド状シリカの平均粒子径は、大塚電子(株)製のレーザー散乱粒度測定装置で測定したところ、3nm以下であった。

【0084】水熱処理物を濾過、水洗後、超音波ホモジナイザーで分散処理を行い、濾過後付着水をアセトン置換してから180°Cで2時間乾燥し、25.5gの微粉末を得た。微粉末の化学組成は、SiO₂ 71.5重量%、TiO₂ 28.5重量%であった。

【0085】この得られた微粉末を粉末X線回折スペクトルにより生成相の同定を行ったところ、 $2\theta=4.9^\circ$ 及び 26.0° のピークを特徴とするシリカX及び $2\theta=27.5^\circ$ のピークを特徴とするルチル型二酸化チタンで構成されていることが判った。また、該微粉末の吸油量は(JISK5101)を測定したところ、72ml/100gであり、適度のものであることがわかった。

【0086】生成物の形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、その一次粒子の形状は鱗片板状であった。また二酸化チタン粒子が混合物として存在する様子は殆ど認められず、大部分は鱗片板状粒子に内包して複合化されている外観であった。該鱗片板状の一次粒子の平均厚さ0.08 μ mに対し、該厚さに対する板の平均最長長さは5 μ mでそのアスペクト比は63であった。

【0087】さらに結晶型遊離珪酸量をX線回折分析法により測定したところ、検出限界以下(2%未満)であることがわかった。

【0088】なお、そのIRスペクトルは、3600~3700cm⁻¹に一つ、3400~3500cm⁻¹に一つの吸収帯が存在した。

【0089】次に、該鱗片板状粒子0.4gにワセリン1.12g、流動パラフィン0.48gを添加し、3本ロールを用いて良く分散させて得たペーストを、石英板2枚の間に挟み込み、層厚が25 μ mになるまで展着させ、自記分光光度計を用いて分光透過率を測定した。各波長での透過率を〔表1〕に示す。500nmは可視光領域、400nm、320nm紫外光領域である。紫外光領域における透過率が小さい程紫外線遮蔽効果が良いことを示す。

【0090】また、光触媒活性の測定については、50mlの透明ガラス製の瓶にイソプロピルアルコール25mlを入れ、該鱗片板状粒子0.63g(TiO₂ 0.18gを含有)を加えて密栓し、スターラーで攪拌しながら、晴天時に一日間直射日光に暴露した。その後、光触媒酸化作用によりイソプロピルアルコールが酸化分解して生成するアセトン量をガスクロマトグラフで測定したところ、0.007容量%であった。このアセトン生成量は比較例1と比較すると極めて少ないことから、該鱗片板状粒子中の二酸化チタンは鱗片板状シリカ基体により内包して複合化されていることを示すものであった。

【0091】〔実施例2〕水372gに二酸化チタン(石原産業(株)製TTO-55A:粒子径0.03~0.05 μ m)4gを添加し、実施例1と同様にして湿式ビーズミルを用いて二酸化チタンの微粒子の分散水を調製した。

【0092】容積1000cm³のオートクレーブ(電気加熱式、アンカー型攪拌羽根付)に、シリカゾル(組成SiO₂ 8.5重量%、Na₂O 1.25重量%、SiO₂/Na₂O=7.0mol/mol)424g及び上記二酸化チタンの微粒子の分散水376gを仕込み、種晶を0.1g添加し、10rpmで攪拌しながら200°Cで14時間水熱処理を行った。なお出発原料のシリカゾルは、JIS3号水ガラスを水で希釈し、電気透析して得たものであり、その中のコロイド状シリカの平均粒子径は、大塚電子(株)製のレーザー散乱粒度測定装置で測定したところ、3nm以下であった。

【0093】水熱処理物を濾過、水洗後、超音波ホモジナイザーで分散処理を行い、濾過後付着水をアセトン置換して実施例1と同様にして乾燥し、28.0gの微粉末を得た。微粉末の化学組成は、SiO₂ 85.8重量%、TiO₂ 14.2重量%であった。

【0094】この得られた微粉末を粉末X線回折スペクトルにより生成相の同定を行ったところ、実施例1と同様 $2\theta=4.9^\circ$ 及び 26.0° のピークを特徴とするシリカX及び $2\theta=27.5^\circ$ のピークを特徴とするルチル型二酸化チタンで構成されていることが判った。実

実施例1と同様にして、該微粉末の吸油量を測定したところ、116ml/100gであり、適度のものであることがわかった。

【0095】生成物の形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、一次粒子の形状は鱗片板状であった。また二酸化チタン粒子が混合物として存在する様子は殆ど認められず、大部分は鱗片板状粒子に内包して複合化されている外観であった。該鱗片板状の一次粒子の平均厚さ0.06μmに対し、該厚さに対する板の平均最長長さは4μmでそのアスペクト比は67であった。

【0096】さらに結晶型遊離珪酸量をX線回折分析法により測定したところ、検出限界以下(2%未満)であることがわかった。

【0097】なお、そのIRスペクトルは、吸収帯の位置、数ともに実施例1と同様であった。

【0098】分光透過率の測定は、実施例1と同様の方法で評価を行った。結果を〔表1〕に示す。

【0099】光触媒活性の測定については、乾燥粉の添加量を1.25g(TiO₂ 0.18gを含有)とし実施例1と同様の方法で評価したが、イソプロピルアルコールが酸化分解して生成するアセトンは検出されなかった。

【0100】〔実施例3〕水424gに、酸化亜鉛(本荘ケミカル(株)製微細亜鉛華:粒子径0.1μm)8gを添加し、実施例1と同様に湿式ビーズミルを用いて酸化亜鉛微粒子の分散水を調製した。

【0101】容積1000cm³のオートクレーブ(電気加熱式、アンカー型攪拌羽根付)に、シリカゾル(組成SiO₂ 8.5重量%、Na₂O 1.31重量%、SiO₂/Na₂O=6.7mol/mol)348g及*30

| | 各波長における透過率(%) | | | |
|------|---------------|-------|-------|-------|
| | 500nm | 400nm | 320nm | 290nm |
| 実施例1 | 54.1 | 36.2 | 0.9 | 1.3 |
| 実施例2 | 60.2 | 37.5 | 4.9 | 4.9 |
| 実施例3 | 74.3 | 46.2 | 17.5 | 15.9 |

【0108】〔比較例1〕二酸化チタン(石原産業(株)製TTO-55A:粒子径0.03~0.05μm)のみを使用し、光触媒活性を測定した。

【0109】二酸化チタン粉を0.18g使用し、実施例1と同様の方法で評価を行った。イソプロピルアルコール中のアセトン量を、ガスクロマトグラフで測定したところ、0.117容量%であった。

【0110】〔実施例4〕実施例1、実施例2、比較例1の試料について、硫酸(65重量%)及び硫酸アンモニウム(10重量%)を用いて処理し、二酸化チタンの可溶成分の定量を行った。結果を〔表2〕に示す。

【0111】この結果から、本発明の鱗片板状粒子中の二酸化チタンは比較例1と比較して著しく溶解にくく、該鱗片板状粒子中の二酸化チタンが、鱗片板状シリ

*び上記酸化亜鉛微粒子の分散水452gを仕込み、種晶を0.1g添加し、10rpmで攪拌しながら200°Cで14時間水熱処理を行った。なお出発原料のシリカゾルは、JIS3号水ガラスを水で希釈し、電気透析して得たものであり、その中のコロイド状シリカの平均粒子径は、大塚電子(株)製のレーザー散乱粒度測定装置で測定したところ、3nm以下であった。

【0102】水熱処理物をろ過、水洗後、超音波ホモジナイザーで分散処理を行い、ろ過後付着水をアセトン置換して乾燥し、27.5gの微粉末を得た。微粉末の化学組成は、SiO₂ 71.1重量%、ZnO 28.9重量%であった。

【0103】この得られた微粉末を粉末X線回折スペクトルにより生成相の同定を行ったところ、実施例1と同様2θ=4.9°及び26.0°のピークを特徴とするシリカX及び2θ=36.2°のピークを特徴とする酸化亜鉛で構成されていることが判った。実施例1と同様にして、該微粉末の吸油量はを測定したところ、152ml/100gであり、適度のものであることがわかった。

【0104】さらに結晶型遊離珪酸量をX線回折分析法により測定したところ、検出限界以下(2%未満)であることがわかった。

【0105】なお、そのIRスペクトルは、吸収帯の位置、数ともに実施例1と同様であった。

【0106】分光透過率の測定は、実施例1と同様の方法で評価を行った。結果を〔表1〕に示す。

【0107】

〔表1〕

※カに内包して複合化していることを示している。

【0112】

〔表2〕

| | 二酸化チタンの溶出割合(%) |
|------|----------------|
| 実施例1 | 4.2 |
| 実施例2 | 3.7 |
| 比較例1 | 95.6 |

【0113】〔実施例5〕実施例2で得られた二酸化チタン複合鱗片板状粒子を用いて、以下の〔表3〕のようなファンデーションを製造した。

【0114】

〔表3〕

19

20

| | |
|---------------------|---------|
| 実施例2の二酸化チタン複合鱗片板状粒子 | 20.0重量% |
| ワセリン | 5.0重量% |
| 流動パラフィン | 15.0重量% |
| 蒸留水 | 57.0重量% |
| トリエタノールアミン | 3.0重量% |

【0115】〔比較例2〕実施例5で製造したファンデーションの二酸化チタン複合鱗片板状粒子に代えて、球状シリカゲル(粒子径 $12\mu\text{m}$)17.2重量%及び二酸化チタン(粒子径 $0.03\sim 0.05\mu\text{m}$)2.8重量%を用いた以外は全て実施例5と同様にして、ファンデーションを製造した。

【0116】次に、比較例2のファンデーションを基準にして、実施例5のファンデーションを、1)かたさ、*

*2)伸展性、3)油っぽさ、4)つや、5)透明感、6)べたつき感の6項目について官能評価した。

【0117】実施例5のファンデーションは、基準のファンデーションに比較して、1)かたさ、3)油っぽさ、6)べたつき感の3項目については同程度であったが、2)伸展性、4)つや、5)透明感の3項目については優れているという評価を得た。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

FI

C30B 7/10

C30B 7/10

// A61K 7/035

A61K 7/035

(72)発明者 小野 英一

福岡県北九州市若松区北湊町13番1号 洞
海化学工業株式会社内